

# POLYOLEFIN RESIN COMPOSITE, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITE, AND PROCESS FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITE

Publication number: WO0061676

Publication date: 2000-10-19

Inventor: IWASA KOICHIRO (JP); UEDA NAOKI (JP); SHIBAYAMA KOICHI (JP); FUKATANI JUICHI (JP)

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD (JP); IWASA KOICHIRO (JP); UEDA NAOKI (JP); SHIBAYAMA KOICHI (JP); FUKATANI JUICHI (JP)

Classification:

- international: C08K9/04; C08K9/00; (IPC1-7): C08L23/00; C08J3/20; C08K9/04; C08L101/00

- european: C08K9/04

Application number: WO2000JP02337 20000410

Priority number(s): JP19990104380 19990412; JP19990203109 19990716; JP19990238433 19990825; JP19990243800 19990830

Also published as:

EP1193290 (A1)

Cited documents:

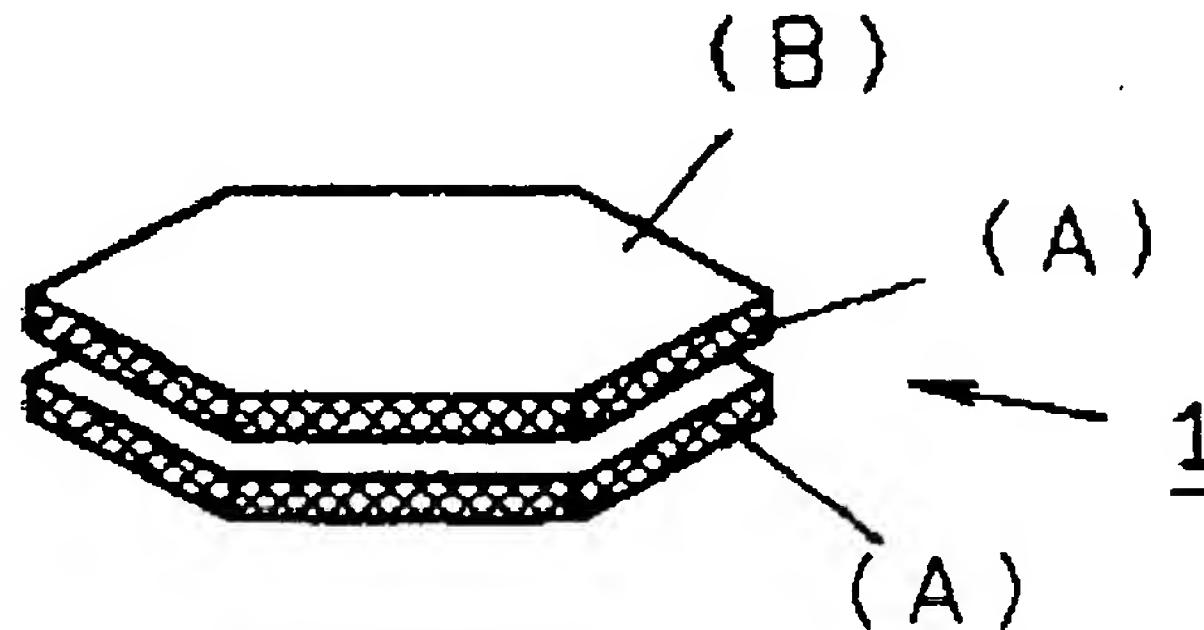
JP10298358  
 JP9183910  
 JP10330537  
 JP9118792  
 JP9124836

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO0061676

A polyolefin resin composite serving as a nanocomposite excellent in mechanical strength, thermal properties, and gas barrier properties. The composite comprises 100 parts by weight of a polyolefin resin and 0.1 to 50 parts by weight of an organized phyllosilicate, wherein the organized phyllosilicate is one in which the metal ion originally contained as an exchangeable cation in the crystal structure has been ion-exchanged with a cationic surfactant and in which the hydroxyl group present on a crystal side face has been chemically modified with a chemical substance having at a molecular end a functional group having chemical bondability to or a chemical affinity for the hydroxyl group.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

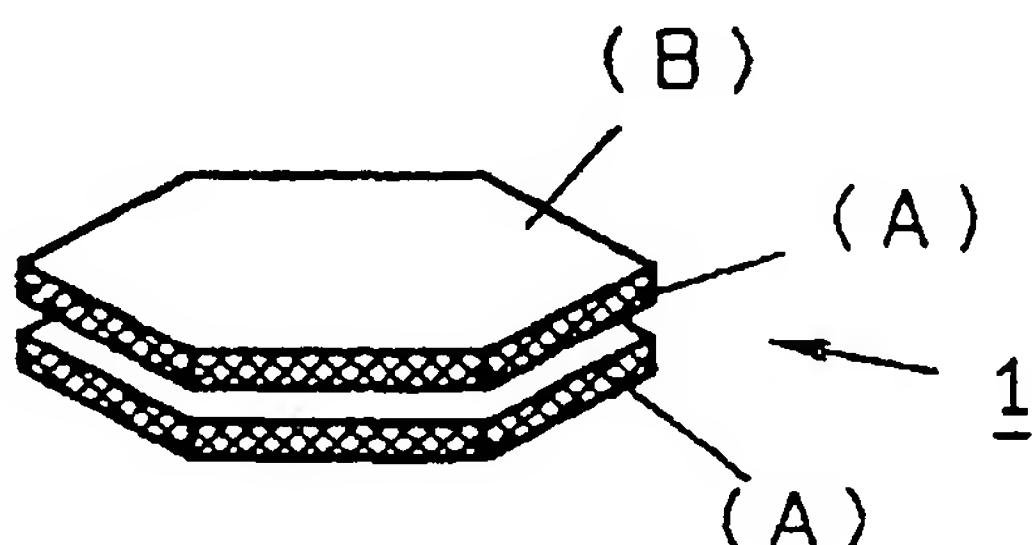
PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 23/00, 101/00, C08K 9/04, C08J 3/20	A1	(11) 国際公開番号 WO00/61676 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02337 (22) 国際出願日 2000年4月10日(10.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/104380 1999年4月12日(12.04.99) JP 特願平11/203109 1999年7月16日(16.07.99) JP 特願平11/238433 1999年8月25日(25.08.99) JP 特願平11/243800 1999年8月30日(30.08.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岩佐航一郎(IWASA, Koichiro)[JP/JP] 植田直樹(UEDA, Naoki)[JP/JP] 〒601-8105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2番地の2 積水化学工業株式会社 京都研究所内 Kyoto, (JP)	(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02337 (22) 国際出願日 2000年4月10日(10.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/104380 1999年4月12日(12.04.99) JP 特願平11/203109 1999年7月16日(16.07.99) JP 特願平11/238433 1999年8月25日(25.08.99) JP 特願平11/243800 1999年8月30日(30.08.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岩佐航一郎(IWASA, Koichiro)[JP/JP] 植田直樹(UEDA, Naoki)[JP/JP] 〒601-8105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2番地の2 積水化学工業株式会社 京都研究所内 Kyoto, (JP)	(11) 国際公開番号 WO00/61676 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITE, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITE, AND PROCESS FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITE

(54) 発明の名称 ポリオレフィン系樹脂複合材料、熱可塑性樹脂複合材料及び熱可塑性樹脂複合材料の製造方法



## (57) Abstract

A polyolefin resin composite serving as a nanocomposite excellent in mechanical strength, thermal properties, and gas barrier properties. The composite comprises 100 parts by weight of a polyolefin resin and 0.1 to 50 parts by weight of an organized phyllosilicate, wherein the organized phyllosilicate is one in which the metal ion originally contained as an exchangeable cation in the crystal structure has been ion-exchanged with a cationic surfactant and in which the hydroxyl group present on a crystal side face has been chemically modified with a chemical substance having at a molecular end a functional group having chemical bondability to or a chemical affinity for the hydroxyl group.

機械的強度、熱的特性及びガスバリア性に優れたナノコンポジットとしてのポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

ポリオレフィン系樹脂100重量部と、有機化層状珪酸塩0.1～50重量部とを含むポリオレフィン系樹脂複合材料であり、有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン性界面活性剤によりイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつ該有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質により化学修飾されている、ポリオレフィン系樹脂複合材料。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウニー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## ポリオレフィン系樹脂複合材料、熱可塑性樹脂複合材料及び熱可塑性樹脂複合材料の製造方法

5

## 発明の分野

本発明は、ナノコンポジットと称されているポリオレフィン系樹脂複合材料もしくは熱可塑性樹脂複合材料に関し、より詳細には、ポリオレフィン系樹脂や熱可塑性樹脂樹脂と有機化層状珪酸塩とを含むポリオレフィン系樹脂複合材料、熱可塑性樹脂複合材料及び該熱可塑性樹脂複合材料の製造方法に関する。

## 背景技術

層状珪酸塩は、厚さが約1 nm、平均アスペクト比（長さまたは幅の厚みに対する比）が約20～200の微細な多数の薄片状結晶がイオン結合により凝集している無機鉱物である。この凝集構造を化学的または物理的な手段により解き、薄片状結晶を有機ポリマー中に均一に分散させることにより、ポリマー材料の機械物性、熱的特性及びガスバリヤ性などの性質を改善し得ることが従来より知られている。このようなポリマー中に層状珪酸塩の薄片状結晶を分散させてなる複合材料は、ナノコンポジットと称されている。

上記ナノコンポジットでは、薄片状結晶を有機ポリマー中に均一に分散させるために、薄片状結晶間のイオン相互作用をできるだけ小さくして、分散性を高めることが必要である。

例えば、特公平8-22946号公報においては、アミノカルボン酸を層状珪酸塩にインターラートすることで層間の間隔を予め拡げてお

き、次いでポリアミドのモノマーである  $\epsilon$ -カプロラクタムを層間に挿入させると同時に重縮合させることによりポリアミド樹脂中に層状珪酸塩の薄片を均一に分散させた構造を形成することができる事が記載されている。しかしポリアミド等の親水性ポリマーのみならず、非極性ポリマーであるポリエチレンやポリプロピレンといったポリマーに、元来親水性の高い層状珪酸塩を均一に分散させることは一般に極めて困難である。この問題を解決するために、種々のアプローチが開示されている。

例えば特開平9-183910号公報には、有機化層状珪酸塩を溶剤で膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を融解状態で混合することにより層状珪酸塩をポリマー中に分散する方法が開示されている。特開平10-182892号公報には、有機化層状珪酸塩と、0.001mmol/g以上、かつ0.45mmol/gの水素結合性官能基を含有するポリオレフィンオリゴマー、及びポリオレフィンポリマーを溶融混練することにより、層状珪酸塩がポリマー中で無限膨潤しているポリオレフィン系樹脂複合材料を調製し得ることが開示されている。

しかしながら、特開平9-183910号公報に記載の方法は、溶媒の使用が必須であり、ポリマーの溶解工程、有機化層状珪酸塩の膨潤化工程、溶媒除去工程等の煩雑な工程を含むため、工業的側面からは必ずしも実際的でない。また、本出願の発明者らによれば、特開平10-182892号公報に記載の方法では、層状珪酸塩の結晶薄片をポリマー中に均一に分散させた材料を工業材料として使用することは極めて困難であることがわかった。すなわち、オリゴマー中の官能基と層状珪酸塩表面の水酸基とを溶融混練中に反応させるため、必ずしも層状珪酸塩の水酸基が該官能基により効率的に処理されるわけではない。そのため、実際に層状珪酸塩の均一分散を達成するためには多量のオリゴマーが必要となる。このようなオリゴマー成分がポリマー中に多量に含有される

ことは、物性及びコストの点からも好ましくない。

また、特開平8-302025号公報には、層状化合物に有機カチオンを接触させる工程と、接触された層状化合物を有機溶媒（特に、芳香族系溶媒）で膨潤化する工程と、膨潤化した層状化合物をエラストマーと混練する工程とからなる無機質フィラー含有エラストマーの製造方法が開示されている。特開平9-48856号公報には、有機化層状珪酸塩を溶媒で膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物とを融解状態で混合することにより、層状珪酸塩をポリマー中に分散させる方法が開示されている。

しかしながら、特開平8-302025号公報及び特開平9-48856号公報に記載の各方法では、最終製品には不必要的溶媒を使用するため、溶媒除去工程が必須となる。有機化層状珪酸塩の層間に取り込まれた溶媒を完全に除去することは、非常に困難で、工業的側面からは必ずしも実際的でない。また、溶媒の除去が不十分で溶媒が残存した場合には、力学的強度の向上も期待通りには得られず、さらに、長期間に渡り臭気が発生しがちであった。

また、層状珪酸塩を微分散化して得られる、所謂ナノコンポジットは、ポリアミド、ポリオレフィン等の基本的に可塑剤を含まない硬質系の材料には適用されているが、可塑剤を含有する軟質系組成物のナノコンポジットは知られていなかった。

## 発明の要約

本発明の主たる目的は、ポリオレフィン系ポリマー中に層状珪酸塩の薄片が均一に分散されており、それによって機械的強度、熱的特性及びガスバリヤ性が高められているポリオレフィン系樹脂複合材料を提供することにある。

本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂中に層状珪酸塩の薄片が均一に分散されており、それによって機械的強度、熱的特性及びガスバリヤ性が高められた熱可塑性樹脂複合材料及びその製造方法を提供することにある。

5 なお、本発明により提供されるポリオレフィン系樹脂複合材料及び熱可塑性樹脂複合材料は、層状珪酸塩を用いて構成されるナノコンポジットであり、層状珪酸塩の薄片状結晶間が拡げられて、その間に樹脂が入り込んでいる。このナノコンポジットのアスペクト比は20以上が好ましく、より好ましくは20～500、さらに好ましくは50～200の  
10 範囲である。

なお、後述の層状珪酸塩の「平均粒径」は、(長径+短径)/2で表される値の平均値である。

本願の第1の発明の広い局面によれば、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部を含むポリオレフィン系樹脂複合材料であって、前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつ該有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質により化学修飾されていることを特徴  
20 とするポリオレフィン系樹脂複合材料が提供される。

第1の発明の特定の局面では、前記水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基からなる群から選択された1種である。

25 第1の発明の他の特定の局面では、上記化学物質は2個以上の炭素原子を有する。

第1の発明のより限定的な局面では、前記化学物質が、分子末端に水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を少なくとも1個含有する。

第1の発明の他の特定の局面では、前記反応性官能基が、ビニル基、  
5 アミノ基、エポキシ基及びアクリロイル基からなる群から選択した少なくとも1種である。

第1の発明のさらに他の特定の局面では、上記化学物質は、炭素原子を12個以上含む直鎖を含有する。

第1の発明のさらに他の特定の局面では、X線回折測定によって検出  
10 される前記層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上とされている。

第1の発明のさらに他の特定の局面では、100μm四方の範囲に平均粒径1μm以上の層状珪酸塩の粒子が100個以下とされている。

第1の発明及び次に述べる第2の発明のポリオレフィン系樹脂複合材料を構成する層状珪酸塩の平均層間距離は、X線回折測定によって検出  
15 されるが、この平均層間距離は6nm以上であることが好ましい。一般に、分散されていない層状珪酸塩の層間はイオン結合力により互いに凝集し、1nm程度の層間距離にて安定に存在する。この層間のイオン相互作用を極力小さくせしめること、すなわち層間距離を6nm以上にせしめることにより、層状珪酸塩の薄片を離砕し樹脂中に分散させること  
20 が可能となる。

また、上述のように、層状珪酸塩の薄片を樹脂中に分散することができれば、複合体の機械的強度、熱的特性を著しく改善することが可能となる。

本願の第2の発明の広い局面によれば、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部を含むポリオレフィン系樹脂複合材料であって、前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換

性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつ該有機化層状珪酸塩の結晶側面が、アニオン性界面活性能を有する化合物により化学修飾されていることを特徴とするポリオレフィン系樹脂複合材料が提供される。

5 第2の発明の特定の局面では、前記アニオン性界面活性能を有する化合物が、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩及びポリリン酸塩からなる群から選択した少なくとも1種の界面活性剤である。

10 第2の発明のより特定の局面では、前記アニオン性界面活性能を有する化合物が、その分子鎖中のアニオン部位以外に、少なくとも1個の反応性官能基を含有する。

第2の発明の他の特定の局面では、前記反応性官能基が、ビニル基、アミノ基、アクリロイル基及びエポキシ基からなる群から選択した少なくとも1種である。

15 第2の発明のさらに他の特定の局面では、前記アニオン界面活性能を有する化合物が、炭素原子を12個以上含む長鎖を含有する。

第2の発明のさらに他の特定の局面では、X線回折測定によって検出される前記層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上とされている。

20 第2の発明のさらに他の特定の局面では、100μm四方の範囲に平均粒径1μm以上の層状珪酸塩の粒子が100個以下とされている。

本願の第3の発明の広い局面によれば、熱可塑性樹脂、層状珪酸塩及び可塑剤を含有してなり、前記層状珪酸塩が微細に分散されていることを特徴とする熱可塑性樹脂複合材料が提供される。

25 第3の発明の特定の局面では、熱可塑性樹脂100重量部に対し、上記層状珪酸塩0.1～100重量部及び可塑剤2～300重量部が配合される。

第3の発明のより特定の局面では、上記層状珪酸塩として、有機化層状珪酸塩が用いられる。

第3の発明のより限定的な局面では、上記熱可塑性樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂が用いられる。

5 第3の発明のさらに他の特定の局面では、X線回折測定によって検出される前記層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上とされている。

第3の発明のさらに他の特定の局面では、100μm四方の範囲に平均粒径1μm以上の層状珪酸塩の粒子が100個以下とされている。

10 第3の発明の熱可塑性樹脂複合材料を構成する層状珪酸塩の平均層間距離は、X線回折測定によって検出されるが、この平均層間距離は6nm以上であることが好ましい。一般に、分散されていない層状珪酸塩の層間はイオン結合力により互いに凝集し、1nm程度の層間距離にて安定に存在する。この層間のイオン相互作用を極力小さくせしめること、すなわち層間距離を6nm以上にせしめることにより、層状珪酸塩の薄片を離碎し樹脂中に分散させることが可能となる。

また、上述のように、層状珪酸塩の薄片を樹脂中に分散することができれば、複合体の機械的強度、熱的特性を著しく改善することが可能となる。

20 本願の第4の発明は、第3の発明に係る熱可塑性樹脂複合材料の製造方法であつて、層状珪酸塩と可塑剤とを混合して混合物を得る工程と、該混合物と熱可塑性樹脂とを混合する工程とを備える。

第4の発明の特定の局面では、上記層状珪酸塩として有機化層状珪酸塩が用いられる。

25 第4の発明のさらに他の特定の局面では、熱可塑性樹脂100重量部に対し、層状珪酸塩0.1～100重量部及び可塑剤2～300重量部が配合される。

以下、本発明の詳細を説明する。

第1，第2の発明におけるポリオレフィン系樹脂については、特に限定されるものではないが、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンのランダム及びブロック共重合体、エチレンの単独重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ポリブテンの単独重合体、ポリイソブレンの単独重合体等が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペプテン、1-オクテン等が挙げられる。また、これらのポリオレフィンは、得られる物性を考慮した上で、適宜組み合わされてもよい。

また、第1，第2の発明に用いるポリオレフィン系樹脂の分子量及び分子量分布は特に制限されるものではないが、好ましくは重量平均分子量が5,000～5,000,000、より好ましくは20,000～300,000であり、分子量分布(=重量平均分子量/数平均分子量)が、好ましくは2～80、より好ましくは3～40とすることが望ましい。

第1，第2の発明に用いるポリオレフィン系樹脂には適宜添加剤が添加されていても構わない。酸化防止剤、耐光剤、紫外線吸収剤、滑剤等、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤は、所望の物性を得るために適宜用いられる。結晶核剤となり得るものを少量添加して、結晶を微細化して、物性を均一化する補助とすることも可能である。

層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を指す。層状珪酸塩の種類は特に限定されるものではないが、膨潤性マイカ等の合成層状珪酸塩、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バитетライト、スティブンサイト、ノントロナイトなどのスマクタイト系粘土鉱物のほか、パーミキュライト、ハロイサイトなどがあり、天然のも

のでも合成されたものでも好ましく用いることができる。さらに好ましくは、計算式（1）で定義される形状異方性効果が大きい膨潤性マイカを用いることが、複合材料の機械強度やガスバリヤ性の面から望ましい。

5 形状異方性効果＝結晶側面（A）の面積／層状結晶表面（B）の面積  
・・・式（1）

なお、結晶側面（A）とは、図1に略図的に示すように、薄片状結晶の側面であり、結晶表面（B）とは薄片状結晶同士が対向している面を  
10 いう。

本発明に用いられる層状珪酸塩の形状としては、平均長さが0.01  
～3μm、厚さが0.001～1μm、アスペクト比が20～500の  
ものが好ましく用いられ、より好適には平均長さが0.05～2μm、  
厚さが0.01～0.5μm、アスペクト比が50～200のものが用  
15 いられる。

本発明に用いる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されるもの  
ではないが、50～200ミリ当量／100gであることが好ましい。  
50ミリ当量／100g未満の場合には、結晶層間にイオン交換により  
インタークレートされるカチオン系界面活性剤の量が少ないために、層  
20 間が十分に非極性化されない場合がある。一方、200ミリ当量／10  
0gを超える場合には、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、結晶  
薄片をデラミネートすることが困難な場合がある。

有機化層状珪酸塩とは、上記層状珪酸塩の陽イオン、すなわち金属イ  
オンが、カチオン界面活性剤にてイオン交換されているものをいう。  
25 上記カチオン系界面活性剤については特に限定されるものではないが、  
4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられ、好ましくは炭

素数 8 以上のアルキル鎖を有する 4 級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が 8 以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキルアンモニウムイオンの親水性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性化することができない。4 級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

第 1, 第 2 の発明においては、有機化層状珪酸塩の層状珪酸塩の結晶側面が、水酸基と化学結合する官能基もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する上記化学物質、またはアニオン性界面活性能を有する化合物にて、それぞれ、化学修飾されている。第 1, 第 2 の発明のポリオレフィン系樹脂複合材料は、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対し及び有機化層状珪酸塩 0.1 ~ 50 重量部から構成される。

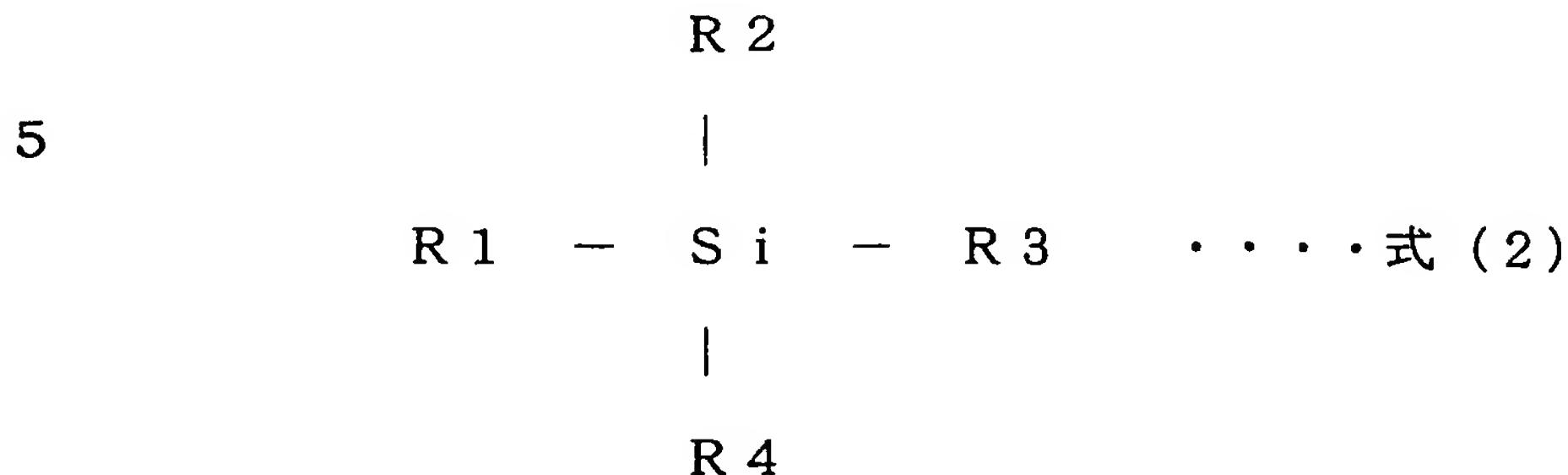
### 15 (第 1 の発明の詳細)

上記「水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基」は、特に限定されないが、少なくとも水酸基との化学親和性を有する官能基である必要があり、アルコシキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基又は無水マレイン酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が好ましく用いられる。

これらの官能基を有する、化合物、オリゴマー、ポリマー等の化学物質について以下に説明する。

この様な化学物質としては、例えば、前記官能基を含むシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられ、好ましくは、アルコキシシリル基を有する化学物質が用いられる。アルコキシシリル基を含有する化合物として、例えば、シラン

カップリング剤が挙げられ、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤は一般式（2）にて表すことができる。



10 一般式（2）中、R<sub>1</sub>としては、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ヘキシリル、オクタデシル、さらには炭素原子を12個以上含有するアルキル基が挙げられる。

上記化学物質は炭素原子を12個以上有する長鎖を含むことがより好ましい。これは以下のようない由によるものである。

15 すなわち前記のように、結晶側面（A）上の水酸基と反応または水素結合する該化学物質は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する為、該化学組成物の分子量を大きくすることにより分子鎖の絡み合いの効果が増大させ、その結果層状珪酸塩の各薄片はさらに20 引き剥がれ易くせしめることが可能となる。またR<sub>1</sub>は、該化学物質の分子末端に水酸基と化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を含んでいても構わない。反応性官能基として、アミノプロピル基、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピル基、ビニル基、エポキシ基、アクリロイル基、無水マレイン酸基、アルコキシ基、25 カルボキシリル基、水酸基等が挙げられる。これらの反応性官能基を用いる理由は以下のようない点にある。

これらの反応性官能基を適宜ポリオレフィン系樹脂と反応させることにより、デラミネートを生じる物理化学的活性点として作用させることができる。例えば、ビニル基を官能基として用いる場合には、適当な半減期温度を有するラジカル発生剤、過酸化物等を混練の際に用いることにより、ポリオレフィン樹脂とのグラフト反応をさせることが可能となる。

すなわち、これらの反応性官能基と反応する適当な試薬と反応せしめることにより、R 1 を鎖延長（あるいは分子量増大）せしめることができる。このことにより、分子鎖の絡み合いの効果をさらに高め、層状珪酸塩の各薄片は引き剥がれ易くせしめることが可能となる。反応性官能基と反応させる試薬については特に限定されるものではない。また、マトリックス樹脂として使用するポリオレフィン樹脂と直接反応させていることも前記の理由から自明のように効果的である。

反応性官能基としては、上記に上げた中でも、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、またはアクリロイル基であることがより好ましい。反応性官能基としてビニル基を用いる場合には、ビニル基を有する試薬やアルキル基との間に、熱、ラジカル開始剤、紫外線、電子線等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることができる。また反応性官能基としてアミノ基を用いる場合には、イソシネート基や無水マレイン基、カルボキシル基、カルボニル基を有する試薬との間に、熱、酸、塩基等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることができる。また反応性官能基としてエポキシ基を有するを用いる場合には、水酸基を有する試薬等との間に、熱、酸、塩基等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることができる。反応性官能基としてアクリロイル基を用いた場合には、電子線、光、紫外線などの物理的トリガー、アゾ系化合物、過酸化物などによる化学的トリガーにより簡便に化学結合を形成せしめ

ることができる。

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>の何れかが水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を有するものでない場合は、その構造について特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等が例として挙げられる。

上記化学物質としては、炭素原子を2個以上有するものが好ましく、その例としては、上記一般式(2)で表わすことができるシランカップリング剤でもあり、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

本発明において最も注目すべきことは、有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基を、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基

を分子の末端に有する化学組物質にて効率的に化学修飾することにある。これにより、少量の化学物質にて、有機化層状珪酸塩の結晶表面の水酸基を効率的に処理することが可能となる。さらには、該化学組成物は層状珪酸塩の結晶の端面に結合する為、各結晶薄片をデラミネートするに際しての物理化学的な活性点として作用することが期待できることとなつた。以下、本発明の作用効果について詳述する。

一般に図1に略図的に示す層状珪酸塩1の結晶薄片は、例えば図2に示すモンモリロナイトの様に、珪素等のイオンの回りに4つの酸素イオンが配位した4面体1-1、アルミニウム等のイオンの回りに6つの酸素イオン又は水酸基イオンが配位した8面体1-2から構成され、各々の結晶薄片は、層状結晶表面(B)上にナトリウムやカルシウム等のイオンが配列することによりイオン結合力により結びつけられている。

上記層状珪酸塩は、層間のナトリウムイオンやカルシウムイオンを例えばアルキルアンモニウム塩等のようなカチオン性界面活性剤とイオン交換することが可能である。該アルキルアンモニウム塩として、例えばジステアリルジメチルアンモニウム塩等の非極性性の高いカチオン種を用いることで、層状結晶表面(B)は非極性化され、非極性ポリマー中における層状珪酸塩の分散性は比較的改善される。

しかしながら、結晶側面(A)上に存在する水酸基は上記イオン交換後も極性サイトとして残存しており、これが、有機化層状珪酸塩が非極性ポリマー中に均一分散し得ない一因でもある。本発明においては、結晶側面(A)上に存在する水酸基を、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾するので、非極性ポリマーであるポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩の相溶性は著しく改善され、層状珪酸塩をポリマー中に容易に均一分散することが可能となる。

さらに、上記化学物質が炭素原子を2個以上有するものであることにより、非極性ポリマーであるポリオレフィン系樹脂との相溶性はより一層改善される。

また、結晶側面（A）上の水酸基と反応または水素結合する上記化学物質は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する。すなわち、結晶薄片を引き剥がす（＝デラミネート）為の応力は、上記化学物質が層状結晶表面（B）上に存在する場合に比較してはるかに小さくて済む。

10 これは、図3に示す様なモデルにて容易に説明することができる。すなわち、接着シート3を被着基板4から引き剥がすことを想定すると、図3（b）の如くシートの中心付近を持って矢印方向に引っ張り力を与えて引き剥がすよりも、図3（a）の如くシートの端部を持って矢印方向に引っ張り力を与えて引き剥がす方が、遥かに小さな力でシートを引き剥がすことが可能である。この機構に従えば、上記化学物質をポリオレフィン系樹脂と反応させることによって、混練の際に発生するデラミネートの為の応力をさらに向上することができる事が、容易に推察できる。

特開平10-182892号公報に開示された発明では、このような点が考慮されておらず、従って、均一分散の達成が困難であることが、本発明の研究者らの研究により明らかにされたものである。

一般に、層状珪酸塩の結晶薄片がポリマー中に分散すればする程、ポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩との複合材料の弾性率は著しく向上する。この現象は、層状珪酸塩と樹脂との界面の面積が、結晶薄片の分散の向上に伴い増大することにより説明することができる。すなわち、ポリマーと無機結晶との接着面においてポリマーの分子運動が拘束される

ことにより、ポリマー弾性率等の力学強度が増大する為、結晶薄片の分散割合が向上する程、効率的にポリマー強度を増大させることができる。

また、層状珪酸塩の結晶薄片がポリマー中に微細に分散すればするほどポリオレフィン系樹脂複合材料のガスバリヤ性は著しく向上する。  
5 機物に比較してポリマーはガス分子が遙かに拡散しやすいため、本発明複合材料中をガス分子が拡散する際には、図4に示すように層状珪酸塩1を迂回しながらポリオレフィン系樹脂2中を拡散する。従ってこの場合も、結晶薄片の分散割合が向上する程、効率的にガスバリヤを増大させることができる。

10 本発明複合材料を得る方法を用いることにより、結晶薄片の分散割合を著しく向上させることができ、その結果、機械的強度やガスバリヤ性に優れたポリオレフィン材料が得られるわけである。

一方、特開平9-183910号公報に記載された方法は、予め有機溶媒を層状珪酸塩の層間に含浸させて層間距離を開いておくことで、結晶薄片の分散性を上昇させることを狙ったものであるが、実際には、酸素バリヤ性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらないためか、曲げ弾性率はほとんど向上しなかった。押出機のベント口程度では溶媒を完全に除去するのは困難であり、その意味で工業的見地からの採用は困難な手法であると考えられる。  
15

20 本発明複合材料を得た方法を展開することにより、分子鎖の拘束による耐熱変形温度の上昇が期待でき、また、燃焼ガスの拡散の抑制効果や無機結晶による核剤効果も期待できるので、ポリオレフィン樹脂の耐熱性、難燃性、寸法安定性等、諸物性についても大幅に向上させることが可能である。

25 (第2の発明の詳細)

第2の発明において用いられるアニオン性界面活性能を有する化合物

は、特に限定されるものではないが、正電荷との化学親和性が高い官能基である必要がある。これらの官能基を含有する化合物として、例えば、アニオン性の官能基を含むラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のカルボン酸塩、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム、セチルアルコール硫酸エステルナトリウム、セチルアルコール硫酸エステルアンモニウム、ステアリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ステアリルアルコール硫酸エステルアンモニウム、オレイルアルコール硫酸エステルナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、パラフィンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩等のスルホン酸塩、高級アルコールリン酸エステルナトリウム、高級アルコールリン酸エステルアンモニウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸エステル塩が挙げられる。これら以外の化合物でも、分子鎖中にアニオン発生部位を有する化合物であれば好ましく用いることができる。

上記アニオン性界面活性能を有する化合物は、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個または2個以上含有するのが好ましい。また、上記アニオン性界面活性能を有する化合物は、炭素原子を12個以上含有する直鎖を有することが好ましい。

これは以下のようない由によるものである。すなわち前記のように、結晶側面(A)に化学修飾された化合物の分子鎖は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を

引き剥がす物理化学的発生点として作用するため、該試剤の分子量を大きくすることにより分子鎖の絡み合いの効果が増大させ、その結果層状珪酸塩の各薄片は引き剥がれ易くせしめることが可能となる。該試剤の反応性官能基をポリオレフィン系樹脂と反応させても同様の効果が得ら  
5 れることは自明である。

上記反応性官能基については特に限定されるものではないが、例えば、ビニル基、アクリロイル基、エポキシ基、無水マレイン酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。これらのうちでも、界面活性剤の合成のし易さの点から、ビニル基、アクリロイル基であるこ  
10 とが好ましい。

第2の発明において最も注目すべきことは、有機化層状珪酸塩の結晶側面（A）をアニオン性界面活性能を有する化合物にて化学修飾されることにある。これにより、アニオン性界面活性能を有する化合物は、有機化層状珪酸塩の各結晶薄片をデラミネートするに際しての物理化学  
15 的な活性点として作用することが期待できる。

前述した第1の発明の説明の場合と同様に、上記図2の結晶側面（A）上に存在する正電荷はイオン交換後も残存しており、これが、有機化層状珪酸塩が非極性ポリマー中に均一に分散し得ない理由の1つであった。第2の発明においては、結晶側面（A）の正電荷を、アニオン性界面活性能を有する試剤にて化学修飾することを特徴とするため、非極性ポリマーであるポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩の相溶性は著しく改善され、層状珪酸塩をポリマー中に容易に均一分散することが可能となる。

また、結晶側面（A）の正電荷を、アニオン性界面活性能を有する試剤は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する。すなわち、結晶薄片を引き剥がす（＝デラミネート）ための応力は、同

化合物が結晶表面（B）上に存在するに比較して遙かに小さくて済む。これは、図3に示すようなモデルにて容易に説明することができる。すなわち、接着シートを被着基板から引き剥がすことを想定すると、シートの中心付近を持って引き剥がすよりも、シートの端部を持って引き剥5がす方が遙かに小さな力でシートを引き剥がすことが可能である。この機構に従えば、該化学組成物をポリオレフィン系樹脂と反応させることで、混練の際に発生するデラミネートのための応力をさらに向上することができる。特開平10-182892号公報は、このような点が考慮されておらず、従って、均一分散の達成が困10難であることが、本発明の研究者らの研究により明らかにされたものである。

（第3及び第4の発明の詳細）

第3、第4の発明で用いられる熱可塑性樹脂については、特に限定されるものではないが、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢15酸ビニル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、セルロースエステル、ニトロセルロース等の樹脂、NBR、SBR、クロロプロレン、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、ノルボルネンゴムに代表されるような各種ゴム等を用いることができる。

20 上記ポリオレフィンとしては、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンのランダム及びブロック共重合体、エチレンの単独重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体、ポリブテンの単独重合体、ポリイソプレンの単独重合体等が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペ25ンテン、1-ペプテン、1-オクテン等が挙げられる。

特に透明性、接着性が要求される場合には、例えば、上記熱可塑性樹

脂のうち炭素数が 1 ~ 10 のアルデヒドでアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂が好適に用いられ、特に、炭素数が 4 のブチルアルデヒドでアセタール化して得られるポリビニルブチラールが好ましい。

5 また、これらの樹脂は必要な物性を考慮した上で、適当な組み合わせにてブレンドされていてもよい。

また、第 3、第 4 の発明に用いる熱可塑性樹脂の分子量及び分子量分布は特に限定されるものではないが、成形性、物性等から重量平均分子量が 5,000 ~ 5,000,000、好ましくは 20,000 ~ 1,000,000,000 であり、分子量分布が 2 ~ 80、好ましくは 3 ~ 40 とすることが望ましい。

なお、分子量分布は重量平均分子量 / 数平均分子量で表される。

第 3、第 4 の発明に用いる層状珪酸塩は、第 1 の発明に用いられる層状珪酸塩と同様であるため、第 1 の発明における説明を援用する。

15 層状珪酸塩はそのまま使用してもよいし、前もって処理された有機化層状珪酸塩を使用してもよいが、有機化層状珪酸塩を使用するのがより好ましい。

上記有機化層状珪酸塩としては、第 1、第 2 の発明と同様のものを用いることができる。

20 なお、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の添加量は熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.1 から 100 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満では、添加量が少なく、所望の物性を十分に発揮するには至らない。100 重量部を超えて添加すると、複合材料中に占める樹脂分が少なくなり、耐衝撃性などの物性が低下することがあり好ましくない。より好ましい層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の添加量は 1 ~ 20 重量部である。

層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩は、微細に分散されていることが必要である。目視や走査型電子顕微鏡（SEM）レベルで確認できる1 $\mu$ m以上の大さの層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩が多く存在することは、機械強度、特に透明性の上で好ましくない。1 $\mu$ m以上の層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の量は100 $\mu$ m×100 $\mu$ mあたり100個以下が好ましく、さらに好ましくは50個以下である。

本発明で用いられる可塑剤とは、特に限定されるものではないが、リン酸エステル系、フタル酸エステル系、脂肪酸エステル系、グリコールエステル系、エポキシ系等が挙げられ、好ましく用いられる具体例としては、トリクレジルfosfate、トリオクチルfosfate、ジブチルftalate、ジオクチルftalate、ジオクチルアジペート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、トリエチレングリコール-ジーエチルブチラート、トリエチレングリコール-ジーエチルヘキソエート、トリエチレングリコール-ジーブチルセバケート、エポキシ化大豆油等が挙げられる。これら可塑剤は樹脂との相溶性等を考慮して、熱可塑性樹脂の種類に応じて使い分けられる。

可塑剤の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、2～300重量部が好ましい。2重量部未満では、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩を十分に分散するのには不十分である。また、300重量部を超えて可塑剤を添加すると、可塑剤のブリードアウトが生じるため、好ましくない。より好ましい可塑剤の添加量は5～100重量部である。また、可塑剤の量は層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩1部に対して、可塑剤の量が0.5部から100部であることが好ましい。

透明性、接着性が要求される際に好適に用いられるポリビニルブチラールの場合の可塑剤量は、好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは30～70重量部である。

第3の発明の熱可塑性樹脂複合材料を得る方法としては特に限定されるものではないが、第4の発明に従って層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩と可塑剤を予め混合して、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の層間隔を十分に膨潤させたものを、樹脂に添加して混練することが特に好ましい。この場合、可塑剤の一部と層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の全量を一旦混合し、その後さらに可塑剤の残量を加えて混合してもよい。

本発明に用いる熱可塑性樹脂複合材料には、必要に応じて、酸化防止剤、耐光剤、紫外線吸収剤、滑剤等、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を10 添加してもよい。

可塑剤と層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩を混合する装置は、特に限定されないが、遊星式攪拌装置、湿式メカノケミカル装置、ヘンシェルミキサー、ホモジナイザー、超音波照射機などが一般的に用いられる。

樹脂、可塑剤、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩の混練に用いられる装置も限定されるものではないが、押出機、プラスチックグラフ、ニーダー、バンパリーミキサー、カレンダーロールなどを用いることができる。特に、連続的に生産するという観点から、押出機を用いることが好ましい。

第3の発明の熱可塑性樹脂複合材料は、各種樹脂によりいろいろな用途に供することができる。例えば、ポリビニルブチラール、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩、及び可塑剤との組み合わせからなる複合材料は、合わせガラス用中間膜、特に多層系中間膜に好適に用いられ、多層系遮音性中間膜の中間層として、建築用・自動車用などの合わせガラス用中間膜として用いることができる。また、ポリ塩化ビニル、層状珪酸塩または有機化層状珪酸塩、及び可塑剤との組み合わせからなる複合材料は、軟質塩化ビニル、ゴムとして、農業用ビニルシート、食品用包装

材、レザー、フィルム、制振シート、壁紙、チューブ類、塗料、接着剤等の多彩な用途に用いることができる。

一般に層状珪酸塩が微細に樹脂中に分散すればする程、熱可塑性樹脂一層状珪酸塩複合物の機械的強度やガスバリヤ性、透明性は著しく向上する。層状珪酸塩と樹脂との界面積が、層状珪酸塩の分散の向上に伴い増大することにより説明することができる。すなわち、樹脂と無機結晶との界面においてポリマーの分子運動が拘束されることにより、ポリマーの弾性率等の力学強度が増大するため、層状珪酸塩の分散度合いが向上する程、効率的にポリマー強度を増大させることができる。また、無機物に比較して樹脂層はガス分子が遙かに拡散し易いため、複合材料中をガス分子が拡散する際には、無機物を迂回しながら拡散する。従って、層状珪酸塩の分散度合いが向上する程、効率的にガスバリヤ性を向上させることができる。

さらに、透明性の樹脂に層状珪酸塩を添加した場合、分散している層状珪酸塩の大きさが大きいと、光が散乱されて不透明となってしまうが、微細に分散される程、光の散乱が少なくなって、光が透過し易くなり透明性が良くなる。

以上の如く、第3、第4の発明において最も注目すべきことは、層状珪酸塩を樹脂中に分散させる際に、可塑剤が層間に侵入することにより、層状珪酸塩を効率的に微細に分散させることが可能であり、かつ、可塑剤を除去する必要がないため、優れた物性の複合材料が簡易に得られることである。さらに注目すべき点は、層状珪酸塩を微細に分散させることにより、強度と柔軟性を両立させた軟質系複合材料が得られることである。

図1は、本発明に係るポリオレフィン系樹脂複合材料を得るのに用いられる層状珪酸塩の模式的斜視図である。

図2は、図1に示されている層状珪酸塩の要部を部分的に拡大した概念図である。

5 図3は、接着シートを基板から引き剥がす状態を示す側面図である。

図4は、本発明に係るポリオレフィン系樹脂複合材料中をガス分子が透過する状態を説明するための模式的断面図である。

### 好みしい実施例の説明

10 以下、本発明の具体的な実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

#### 〔第1の発明の実施例〕

以下の第1の発明の実施例、比較例で用いた原材料について説明する。

##### \*層状珪酸塩

15 層状珪酸塩として、以下に示す鉱物を用いた。

・モンモリロナイト：豊順鉱業製モンモリロナイト（商品名；ベンゲルA）

・膨潤性マイカ：コープケミカル製膨潤性マイカ（商品名；ME-100）

20 \*カチオン系界面活性剤含有層状珪酸塩

カチオン系界面活性剤を含有する層状珪酸塩として、以下に示す資材を用いた。

・DS DM変性モンモリロナイト：豊順鉱業製DS DM変性モンモリロナイト（商品名；ニューエスベンD=ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化モンモリロナイト）

25

- ・ D S D M 変性膨潤性マイカ；コープケミカル製 D S D M 変性膨潤性マイカ（商品名；M A E = ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化膨潤性マイカ）

5      \*結晶側面 (A) を修飾する化学組成物

結晶側面 (A) を修飾する化学組成物として以下の各組成物を用いた。

- ・アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・オクタデシルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・メタクリロキシトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）

10     • ビニルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）

- ・ $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・両末端アルコキシリルポリイソブチレン（重量平均分子量 2 万 鐘淵化学 商品名；エピオン）

\*ポリオレフィン系樹脂組成物

15     ポリオレフィン系樹脂として以下の各組成物を用いた。

- ・ポリプロピレン（日本ポリケム 商品名；E A 9）
- ・ポリエチレン（日本ポリケム 商品名；H B 5 3 0）

\*過酸化物

20     メタクリロキシトリメトキシシラン、あるいはビニルトリメトキシシランに含有される不飽和結合をポリプロピレン樹脂に対してグラフト反応させることを目的として、下記の過酸化物を用いた。

- ・ 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン（日本油脂製 商品名；パーへキサ 2 5 B、半減期 1 分の温度 = 1 8 0 °C）

25      \*反応性試薬

アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）処理した層

状珪酸塩に対して化学反応をさせる試薬として、以下の化合物を使用した。

- ・ステアリルアルコール（和光純薬 試薬）
- ・エピクロロヒドリン（和光純薬 試薬）

5 \*ポリオレフィン系オリゴマー

従来技術との比較に用いる樹脂オリゴマーとして以下の各組成物を用いた。

- ・無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー（三洋化成製 商品名；ユーメックス 1001、官能基含有量=0.23 mmol/g）

10 \*分散スラリー調製用有機溶媒

従来技術との比較に用いる溶媒として以下の有機溶媒を用いた。有機化スラリーの層間に含浸し、層間距離を拡張する目的で用いられるものである。

- ・キシレン（和光純薬 試薬）

15 [結晶側面 (A) の処理方法]

以下に示す方法により、処理粉末 A～F 及び未処理粉末を調製した。

処理粉末 A : DSDM変性モンモリロナイト 500 g をヘンシェルミキサー中で攪拌しながら、アミノプロキシトリメトキシシランの 2 wt % 水溶液 100 g を 3 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 10 分間の攪拌を行った。該処理粉末を 70°C に温調した減圧乾燥機中に保持し、8 hr 乾燥を行った粉末を、処理粉末 A とした。

処理粉末 B : 上記処理粉末 A の作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末 B を調製した。

25 処理粉末 C : 上記処理粉末 A の作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりにメタクリロキシトリメトキシシランを用いて、

処理粉末Cを調製した。

処理粉末C-2：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりにビニルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-2を調製した。

5 処理粉末C-3：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりにグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-3を調製した。

処理粉末C-4：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりに両末端アルコシキシリルポリイソブチレンを用いて、処理粉末C-4を調製した。

処理粉末D：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりに有機化膨潤性マイカを用いて、処理粉末Dを調製した。

処理粉末E：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりにモンモリロナイトを用いて、処理粉末Eを調製した。

処理粉末F：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりにモンモリロナイトを用いて、さらにアミノプロピルトリメトキシシランの替わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末Fを調製した。

未処理粉末：DSDM変性モンモリロナイトを用いた。

処理粉末C-3とエピクロルヒドリンとの反応：グリシドキシプロピルトリメトキシシランの5倍量のエピクロルヒドリンを反応させた。

処理粉末Aとエピクロルヒドリンとステアリルアルコールの反応：アミノプロピルトリメトキシシランとエピクロルヒドリンを反応させた後に、さらに、ステアリルアルコールを加えて反応させた。

これら処理粉末、未処理粉末の処理等に用いた層状珪酸塩や内容等を表1に示した。

表 1

5

	層状珪酸塩	イオン交換に用いた有機物	結晶側面 (A) を修飾する化学物質
処理粉末A	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	アミノプロピルトリメトキシシラン
処理粉末B	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	オクタデシルトリメトキシシラン
処理粉末C	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	メタクリロキシトリメトキシシラン
処理粉末C-2	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	ビニルトリメトキシシラン
処理粉末C-3	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	グルシドキシプロピルトリメトキシシラン
処理粉末C-4	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	両末端アルコキシリルポリイソブチレン
処理粉末D	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	アミノプロピルトリメトキシシラン
処理粉末E	モンモリロナイト	—	アミノプロピルトリメトキシシラン
処理粉末F	モンモリロナイト	—	オクタデシルトリメトキシシラン
未処理粉末	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	—

## 〔評価用サンプル作成方法〕

日本製鋼所製小型押出機 (TEX30) 中に、樹脂と上記各処理粉末10が重量比率で92.7/7.7となるようにフィードし、設定温度200°Cにて溶融混練し、押し出されたストランドをペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを200°Cに温調した熱プレスにより厚

さ 2 mm または厚さ 100  $\mu$ m の板状物を成形した。

なお、投入物が液体の場合には、プランジャーポンプやギヤポンプを用いて、押出機途中から所定の混合割合にて投入した。後述の比較例 3 に示す液状の過酸化物（パーへキサ 25 B）の投入については、プランジャーポンプを用いた。また後述の比較例 8 については、未処理粉末を粉末の 9 倍重量のキシレン中に投入し 1 時間攪拌することでスラリー化し、該スラリーをギヤポンプを用いて押出途中に投入し、さらに押出機付属のベント口により脱溶媒したものである。

[サンプル評価法]

10 (曲げ弾性率)

上記 2 mm 厚の板状物から試験片を切り出し、J I S K 7 2 0 7 に規定される方法にて、テンション試験機を用いて測定した。

(ガスバリヤ性)

上記 100  $\mu$ m 厚の板状物から試験片を切り出し、酸素透過性試験機 (モダンコントロール社製：装置名 O x t r a n - T w i n) にて酸素ガスの透過速度を測定した。

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 8

上記ポリオレフィン系樹脂と各種処理粉末とを用い、上記サンプル作成方法によって本発明ポリオレフィン系樹脂複合材料のサンプルを作成し、上記評価法に従って得た物性評価結果を表 2 に示した。実施例及び比較例にて行った各資材の配合割合、及びサンプルの物性評価結果を併せて表 2 に示した。

表 2

	投入粉末	ポリオレフィン系樹脂	曲げ弾性率 (Gpa)	酸素透過率 (cc/cm <sup>2</sup> /日)
実施例 1	処理粉末A	EA 9	2. 79	1 30
実施例 2	処理粉末B	EA 9	2. 74	1 22
実施例 3	処理粉末C	EA 9 / パーブチルDを 99.9 / 0.1の割合で混合	3. 22	1 42
実施例 3-2	処理粉末C-2	EA 9 / パーブチルDを 99.9 / 0.1の割合で混合	3. 11	1 37
実施例 3-3	処理粉末C-3とエピクロロヒドリン の反応生成物	EA 9	2. 69	1 66
実施例 3-4	処理粉末Aとエピクロロヒドリンと ステアリアルコールとの反応生成物	EA 9	2. 99	1 43
実施例 3-5	処理粉末C-4	EA 9	2. 78	1 58
実施例 4	処理粉末D	EA 9	3. 42	1 20
実施例 5	処理粉末A	HB 530	2. 12	—
比較例 1	—	EA 9	1. 37	2 84
比較例 2	—	HB 530	0. 76	—
比較例 3	未処理粉末	EA 9	1. 46	2 41
比較例 4	処理粉末E	EA 9	1. 72	2 20
比較例 5	処理粉末F	EA 9	1. 48	2 42
比較例 6	未処理粉末	EA 9 / ユーメックス1001を 80 / 20の割合で混合	2. 12	2 80
比較例 7	未処理粉末	EA 9 / ユーメックス1001を 90 / 10の割合で混合	1. 98	2 05
比較例 8	未処理粉末 / キシレンを 1 / 9の割合で混合	EA 9	1. 33	2 05

比較例 1 及び比較例 2 はポリプロピレン樹脂単独及びポリエチレン樹脂単独で押出を行ったサンプルについて物性を評価したものである。ポリプロピレン樹脂単独押出品では曲げ弾性率が 1. 37 Gpa、酸素透過性が 284 cc/cm<sup>2</sup>/日であった。これに比較して、比較例 3 に 5 示すように、カチオン系界面活性剤のみで有機処理を行った層状珪酸塩を用いる場合には、曲げ弾性率が 1. 46 Gpa、酸素バリヤ性が 241 cc/cm<sup>2</sup>/日とやや改善されるにとどまった。これに対し、特開平 10-182892 号公報に開示の水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーを用いると、比較例 7 に示すようにポリマーの曲げ 10 弾性率及び酸素バリヤ性は、1. 98 Gpa、205 cc/cm<sup>2</sup>/日と向上した。しかし、比較例 6 に示すように、水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーの量を増やすと、酸素バリヤ性は 280 cc/cm<sup>2</sup>/日と逆に低下する傾向が観測された。これは、酸変性オリゴマーが多量にポリプロピレン中に含有されることにより、ポリプロピ 15 レンの結晶構造が乱れることによりガス透過性が向上したことに由来すると考えられる。

これに対して、実施例 1 ~ 実施例 5 に示すように、水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーは使用せずに、結晶側面 (A) を修飾する化学組成物を用いた場合、曲げ弾性率はいずれも単独のポリオレ 20 フィン樹脂に対して 2 倍以上、酸素バリヤ性は単独のポリプロピレンに 対していずれも 1/2 以下と、顕著な物性改善効果が観測された。特筆すべきは、実施例 3 及び実施例 3-2 にて過酸化物を用いた場合で、曲げ弾性率がそれぞれ 3. 22 Gpa、3. 11 Gpa、酸素透過性がそれぞれ 145 cc/cm<sup>2</sup>/日、137 cc/cm<sup>2</sup>/日と、非常に良好な物性が観測された。

これは、結晶側面 (A) を修飾する化学組成物の末端の不飽和結合が

ポリプロピレン主鎖と化学結合することにより、層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果、すなわち図2にモデル的に示した効果によって、結晶薄片の分散がより進行したものと考えられる。また、実施例3-3、3-4、3-5はいずれも層状珪酸塩を処理する化学組成物を高分子量化することで層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果を高めることを狙ったものであるが、いずれも高い曲げ弾性率及び酸素バリヤ性の向上が観測された。

また、実施例4に示すように、形状異方性効果の高い層状珪酸塩（膨潤性マイカ）を用いる場合には、さらに物性向上効果が高いことがわかる。さらに、実施例5に示すように、本発明はポリプロピレン樹脂のみならず、その他のポリオレフィン樹脂についても有効な発明であることが判明した。

また、比較例8は特開平9-183910号公報の方法による方法を用いたものである。この方法は、あらかじめ有機溶媒を層状珪酸塩の層間に含浸させて層間距離を開いておくことで、結晶薄片の分散性を上昇させることを狙ったものであるが、実際には、酸素バリヤ性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらぬために、曲げ弾性率はほとんど向上されなかった。押出機のベント口程度では溶媒を完全に除去するのは困難であり、その意味で工業的見地からは非現実的な手法であると考えられる。

#### 〔第2の発明の実施例〕

以下に第2の発明の実施例中で用いた原材料を示す。

##### \*層状珪酸塩

第1の発明の実施例と同じくモンモリロナイト及び膨潤性マイカを用意した。

##### \*カチオン系界面活性剤含有層状珪酸塩

第1の発明の実施例と同じくDSDM変性モンモリロナイト及びDSDM変性膨潤性マイカを用意した。

**\*結晶側面（A）を修飾する化学物質**

結晶側面（A）を修飾する化学物質として以下の各物質を用いた。

5    • アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（三洋化成製）  
     • オレイン酸ナトリウム（三洋化成製）  
     • アクリロイル基含有スルホン酸エステル（三洋化成製  商品名；エルミノール）  
     • ポリリン酸アンモニウム（和光純薬  試薬）

10    **\*ポリオレフィン系樹脂組成物**

ポリオレフィン系樹脂として以下の各組成物を用いた。

• ポリプロピレン（日本ポリケム製、商品名；EA9）  
   • ポリエチレン（日本ポリケム製、商品名；HB530）

**\*過酸化物**

15    オレイン酸ナトリウム、アクリロイル基含有スルホン酸エステルに含まれる不飽和結合をポリプロピレン樹脂に対してグラフト反応させることを目的として、下記の過酸化物を用いた。

• 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン  
   （日本油脂製  商品名；パーへキサ25B、半減期1分の温度=18  
 20    0°C）

**\*ポリオレフィン系オリゴマー**

従来技術との比較に用いる樹脂オリゴマーとして以下の各組成物を用いた。

25    • 無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー（三洋化成製  商品名；ユーメックス1001、官能基含有量=0.23mmol/g）

**\*分散スラリー調製用有機溶媒**

従来技術との比較に用いる溶媒として以下の有機溶媒を用いた。有機化スラリーの層間に含浸し、層間距離を拡張する目的で用いられるものである。

- ・キシレン（和光純薬 試薬）

## 5 [結晶側面 (A) の処理方法]

以下に示す方法により、処理粉末G～L及び未処理粉末を調製した。

処理粉末G：D S D M変性膨潤性マイカ500gをヘンシェルミキサー中に攪拌しながら、上記アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの2%水溶液を3分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに10分間の攪拌を行った。該処理粉末を70°Cに温調した減圧乾燥機中に保持し、8h r乾燥を行った粉末を、処理粉末Gとした。

処理粉末H：上記処理粉末Gの作成方法のうち、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの替わりにオレイン酸ナトリウムを用いて、処理粉末Hを調製した。

15 処理粉末I：上記処理粉末Gの作成方法のうち、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの替わりにアクリロイル基含有スルホン酸エステルを用いて、処理粉末Iを調製した。

処理粉末J：上記処理粉末Gの作成方法のうち、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの替わりにポリリン酸アンモニウムを用いて、処理粉末Jを調製した。

処理粉末K：上記処理粉末Gの作成方法のうち、D S D M変性膨潤性マイカの替わりにD S D M変性モンモリロナイトを用いて、処理粉末Kを調製した。

25 処理粉末L：上記処理粉末Gの作成方法のうち、D S D M変性膨潤性マイカの替わりにD S D M変性していない膨潤性マイカを用いて、処理粉末Lを調製した。

未処理分末：D S D M変性膨潤性マイカを用いた。

これら処理粉末、未処理粉末の処理等に用いた層状珪酸塩や内容等を表3に示した。

5

表 3

	層状珪酸塩	イオン交換に用いた有機物	結晶側面 (A) を修飾する化学物質
処理粉末G	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
処理粉末H	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	オレイン酸ナトリウム
処理粉末I	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	アクリロイル基含有スルホン酸エステル
処理粉末J	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	ポリリン酸アンモニウム
処理粉末K	モンモリロナイト	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
処理粉末L	膨潤性マイカ	—	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
未処理粉末	膨潤性マイカ	ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩	—

[評価用サンプル作成方法]

10 第1の発明の実施例における評価サンプルの作成方法と同様にして厚さ2mmまたは厚さ100μmの板状物を成形した。

なお、投入物が液体の場合には、プランジャーポンプやギヤポンプを用いて、押出機途中から所定の混合割合にて投入した。後述の比較例11に示す液状の過酸化物（パーへキサ25B）の投入については、プランジャーポンプを用いた。また後述の比較例15については、未処理粉末を粉末の9倍重量のキシレン中に投入し1時間攪拌することでスラリ

一化し、該スラリーをギヤポンプを用いて押出途中に投入し、さらには押出機付属のベント口により脱溶媒したものである。

〔サンプル評価法〕

曲げ弹性率及びガスバリヤ性を、第1の発明の実施例と同様にして評  
5 價した。

実施例6～11及び比較例9～15

上記ポリオレフィン系樹脂と各種処理粉末とを用い、上記サンプル作  
成方法によって本発明ポリオレフィン系樹脂複合材料のサンプルを作成  
し、上記評価法に従って物性評価を行った。実施例及び比較例にて行つ  
10 た各資材の配合割合、及びサンプルの物性評価結果を表4に示した。

表 4

	投入粉末	ポリオレフィン系樹脂	曲げ弾性率 (Gpa)	酸素透過率 (cc/cm <sup>2</sup> /日)
実施例 6	処理粉末G	EA9	2.87	110
実施例 7	処理粉末H	EA9 / パーブチルDを 99.9 / 0.1 の割合で混合	3.22	132
実施例 8	処理粉末 I	EA9 / パーブチルDを 99.9 / 0.1 の割合で混合	3.12	126
実施例 9	処理粉末 J	EA9	3.42	110
実施例 10	処理粉末G	HB530	2.25	—
実施例 11	処理粉末K	EA9	2.77	121
比較例 9	—	EA9	1.37	284
比較例 10	—	HB530	0.76	—
比較例 11	未処理粉末	EA9	1.32	251
比較例 12	処理粉末 L	EA9	1.71	234
比較例 13	未処理粉末	EA9 / ユーメックス1001を 80 / 20 の割合で混合	2.32	263
比較例 14	未処理粉末	EA9 / ユーメックス1001を 90 / 10 の割合で混合	2.36	183
比較例 15	未処理粉末 / キシレンを 1 / 9 の割合で混合	EA9	1.42	210

比較例 9 及び比較例 10 はポリプロピレン樹脂単独及びポリエチレン樹脂単独で押出を行ったサンプルについて物性を評価したものである。ポリプロピレン樹脂単独押出品では曲げ弾性率が 1. 37 Gpa、酸素透過性が 284 cc/cm<sup>2</sup>/日であった。これに比較して、比較例 15 3 に示すように、カチオン系界面活性剤のみで有機処理を行った層状珪酸塩を用いる場合には、曲げ弾性率が 1. 32 Gpa、酸素バリヤ性が 251 cc/cm<sup>2</sup>/日とやや改善されるにとどまった。これに対し、特開平 10-182892 号公報に開示の水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーを用いると、比較例 13 に示すようにポリマー 10 の曲げ弾性率及び酸素バリヤ性は、2. 32 Gpa、263 cc/cm<sup>2</sup>/日と向上した。

これに対して、実施例 6～実施例 11 に示すように、水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーは使用せずに、結晶側面 (A) を修飾する化合物を用いた場合、曲げ弾性率はいずれも単独のポリオレフィン樹脂に対して約 2 倍以上、酸素バリヤ性は単独のポリプロピレンに対していずれも約 1/2 以下と、顕著な物性改善効果が観測された。特筆すべきは、実施例 7 及び 8 にて過酸化物を用いた場合で、曲げ弾性率がそれぞれ 3. 22 Gpa、3. 12 Gpa、酸素透過性がそれぞれ 132 cc/cm<sup>2</sup>/日、126 cc/cm<sup>2</sup>/日と、非常に良好な物性 20 が観測された。これは、結晶側面 (A) を修飾する化学組成物の末端の不飽和結合がポリプロピレン主鎖と化学結合することにより、層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果、すなわち図 2 にモデル的に示した効果によって、結晶薄片の分散がより進行したものと考えられる。また、実施例 10 に示すように、膨潤性マイカでもモンモリロナイトでも同様に 25 物性向上効果が得られることがわかる。

さらに、実施例 10 に示すように、本発明はポリプロピレン樹脂のみ

ならず、その他のポリオレフィン樹脂についても有効な発明であることが判明した。また、比較例 15 は特開平 9-183910 号公報の方法による方法を用いたものである。この方法は、予め有機溶媒を層状珪酸塩の層間に含浸させて層間距離を開いておくことで、結晶薄片の分散性 5 を上昇させることを狙ったものであるが、実際には、酸素バリヤ性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらないために、曲げ弾性率はほとんど向上されなかつた。押出機のベント口程度では溶媒を完全に除去するのは困難であり、その意味で工業的見地からは非現実的な手法であると考えられる。

10 (第 3, 第 4 の発明の実施例)

実施例 12

〔評価用サンプル作成方法〕

可塑剤 (トリエチレングリコールジエチレンブチレート) 50 重量部と有機化メスクタイト (商品名 SAN、コープケミカル社製) 7. 15 5 重量部を遊星式攪拌装置で 1 分間混合して、ペースト状の混合物を得た。得られたペースト状混合物 57. 5 重量部とポリビニルブチラール (ブチラール化度 65 モル%) 100 重量部をプラストグラフで、設定温度 140 °C にて 5 分間溶融混練した。出来上がったサンプルを 20 0 °C に温調した熱プレスにより厚さ 0. 5 mm のシート状物を得た。

20 [サンプル評価法]

(引張強度と破断点伸び)

上記 0.5 mm 厚のシート状物から試験片を切り出し、JIS K 7 113 に規定の方法にて、テンシロン試験機を用いて測定した。

(分散性)

25 SEM により任意の位置で、100 μm × 100 μm の範囲を観察した。結果を表 5 に示す。

- ◎印 : 1  $\mu$  m 以上の粒子数  $\leq 50$
- 印 : 50 < 1  $\mu$  m 以上の粒子数  $\leq 100$
- ×印 : 100 < 1  $\mu$  m 以上の粒子数

### 実施例 13～23

5 表 5 に示した材料、配合割合で、実施例 12 と同様にして試料を作成し評価を行った。結果を表 5 に示す。

### 比較例 16

#### 〔評価用サンプル作成方法〕

10 ポリビニルブチラール（ブチラール化度 70 モル%、残存アセチル基 12 モル%）100 重量部と可塑剤（トリエチレングリコールジーエチレンブチレート）50 重量部をプラストグラフで、設定温度 140°C にて 5 分間溶融混練した。出来上がったサンプルを 200°C に温調した熱プレスにより厚さ 0.5 mm のシート状物を成形した。得られたシートを用いて実施例 12 と同様に評価を行った。結果を表 5 に示す。

15 比較例 17

表 5 に示した材料、配合割合で、実施例 12 と同様にして試料を作成し評価を行った。結果を表 5 に示す。

表 5

	配合組成				分散性			引張強度 (MPa)			破断伸び (%)
	樹脂 種類 種類 種類	可塑剤 量 量 量	層状珪酸塩 種類 量 量	モジュラス モジュラス モジュラス	100% モジュラス	200% モジュラス	300% モジュラス	最大応力			
実施例	1.2 A	100	3GH	50 c	7.5	○	10.0	25.0	47.0	261.0	802
	1.3 A	100	3GH	50 a	7.5	○	20.0	51.0	85.0	355.0	740
	1.4 A	100	3GH	40 c	7.5	○	39.0	90.0	148.0	320.0	550
	1.5 A	100	3GH	60 c	7.5	○	6.0	15.0	25.0	164.0	950
	1.6 B	100	3GH	50 c	7.5	○	6.0	10.5	16.4	80.6	1070
	1.7 B	100	3GH	50 a	7.5	○	10.8	22.7	35.2	61.7	545
	1.8 B	100	3GH	50 b	7.5	○	20.8	43.6	61.5	74.8	373
	1.9 B	100	3GO	50 c	7.5	○	7.2	14.5	24.6	172.0	1021
	2.0 B	100	3GH	50 a	50	○	103.0	—	—	156.0	154
	2.1 B	100	3GH	20 a	7.5	○	52.0	140.0	—	183.0	285
比較例	2.2 B	100	3GH	50 b	3.0	○	9.0	17.2	25.2	55.8	620
	2.3 B	100	3GH	50 d	7.5	○	5.1	8.3	11.9	76.6	1256
	2.4 B	100	3GH	50 e	—	—	3.6	4.8	6.6	52.5	1194
	2.5 B	100	3GH	50 f	7.5	×	4.0	5.6	7.5	54.0	1050

なお、表 5 中で用いた略号は、各々、以下に示す内容である。

樹脂

A : ポリビニルブチラール (ブチラール化度 65 モル%、重合度 1700、残存アセチル基量 0.5 モル%)

5 B : ポリビニルブチラール (ブチラール化度 70 モル%、重合度 1700、残存アセチル基量 12 モル%)

層状珪酸塩

a : モンモリロナイト : サザンクレイ社製 (商品名 : クロイサイト 20A) 有機化処理品

10 b : 膨潤性マイカ : コープケミカル社製 (商品名 : MAE-100) 有機化処理品

c : スメクタイト : コープケミカル社製 (商品名 : SAN) 有機化処理品

d : 精製モンモリロナイト : クニミネ社製 (商品名 : クニピア G)

15 e : 微細タルク : 白石カルシウム社製 (商品名 : ハイフィラー #500)

可塑剤

3GH : トリエチレングリコールジーエチルブチレート

3GO : トリエチレングリコールジーエチルヘキソエート

20

発明の効果

第 1 の発明に係るポリオレフィン系樹脂複合材料によれば、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部及び有機化層状珪酸塩 0.1 ~ 50 重量部からなり、層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンをカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつこの有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基と

の化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾されて成るので、ポリオレフィンの弾性率及びガスバリヤ性等の物性が著しく改良されたものである。

第2の発明に係るポリオレフィン系樹脂複合材料によれば、ポリオレ  
5 フィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなり、層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンをカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつこの有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、アニオン性界面活性剤を有する化合物にて化学修飾されて成るので、ポリオレフ  
10 インの弾性率及びガスバリヤ性等の物性が著しく改良されたものである。

第3の発明に係る熱可塑性樹脂複合材料では、熱可塑性樹脂、層状珪酸塩及び可塑剤からなり、層状珪酸塩が微細に分散されている熱可塑性樹脂組成物であるので、力学的強度、高弾性率化、可塑剤のブリードアウト性の低減などを著しく向上することが可能である。特に、従来困難  
15 であった、柔軟性と強度のバランスを確保することが可能である。

## 請求の範囲

1. ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部を含むポリオレフィン系樹脂複合材料であって、
  - 5 前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつ該有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質により化学修飾されていることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂複合材料。
  - 10 2. 前記水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基からなる群から選択された1種である、請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。
  - 15 3. 前記化学物質が、炭素原子を2個以上含有する、請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。
  4. 前記化学物質が、分子末端に水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を少なくとも1個含有する、
    - 20 請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。
    5. 前記反応性官能基が、ビニル基、アミノ基、エポキシ基及びアクリロイル基からなる群から選択した少なくとも1種である、請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。
    6. 前記化学物質が、炭素原子を12個以上含む直鎖を有する、
      - 25 請求項1～5のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。
    7. X線回折測定によって検出される前記層状珪酸塩の平均層間距離

が 6 nm 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

8. 100 μm 四方の範囲に平均粒径 1 μm 以上の層状珪酸塩の粒子が 100 個以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

9. ポリオレフィン系樹脂 100 重量部及び有機化層状珪酸塩 0.1 ～ 50 重量部を含むポリオレフィン系樹脂複合材料であって、

前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、かつ該有機化層状珪酸塩の結晶側面が、アニオン性界面活性能を有する化合物により化学修飾されていることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂複合材料。

10. 前記アニオン性界面活性能を有する化合物が、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩及びポリリン酸塩からなる群から選択した少なくとも 1 種の界面活性剤である、請求項 9 に記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

11. 前記アニオン性界面活性能を有する化合物が、その分子鎖中のアニオン部位以外に、少なくとも 1 個の反応性官能基を有する、請求項 9 または 10 に記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

12. 前記反応性官能基が、ビニル基、アミノ基、アクリロイル基及びエポキシ基からなる群から選択した少なくとも 1 種である、請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

13. 前記アニオン界面活性能を有する化合物が、炭素原子を 12 個以上含む長鎖を有する、請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

14. X 線回折測定によって検出される前記層状珪酸塩の平均層間距

離が 6 nm 以上であることを特徴とする、請求項 9～13 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

15. 100 μm 四方の範囲に平均粒径 1 μm 以上の層状珪酸塩の粒子が 100 個以下であることを特徴とする、請求項 9～14 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

16. 熱可塑性樹脂、層状珪酸塩及び可塑剤を含有してなり、前記層状珪酸塩が微細に分散されていることを特徴とする、熱可塑性樹脂複合材料。

17. 熱可塑性樹脂 100 重量部、層状珪酸塩 0.1～100 重量部及び可塑剤 2～300 重量部を含有する、請求項 16 に記載の熱可塑性樹脂複合材料。

18. 前記層状珪酸塩が、有機化層状珪酸塩である、請求項 17 に記載の熱可塑性樹脂複合材料。

19. 前記熱可塑性樹脂がポリビニルピチラール樹脂である、請求項 16～18 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂複合材料。

20. X 線回折測定によって検出される前記層状珪酸塩の平均層間距離が 6 nm 以上であることを特徴とする、請求項 16～19 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂複合材料。

21. 100 μm 四方の範囲に平均粒径 1 μm 以上の層状珪酸塩の粒子が 100 個以下であることを特徴とする、請求項 16～20 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂複合材料。

22. 層状珪酸塩と可塑剤とを混合した混合物を得る工程と、前記混合物と熱可塑性樹脂とを混合する工程とを備える、熱可塑性樹脂複合材料の製造方法。

23. 前記層状珪酸塩として、有機化層状珪酸塩を用いる、請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂複合材料の製造方法。

24. 前記熱可塑性樹脂100重量部に対し、層状珪酸塩0.1～100重量部及び可塑剤2～300重量部が配合される、請求項22または23に記載の熱可塑性樹脂複合材料の製造方法。

図 1

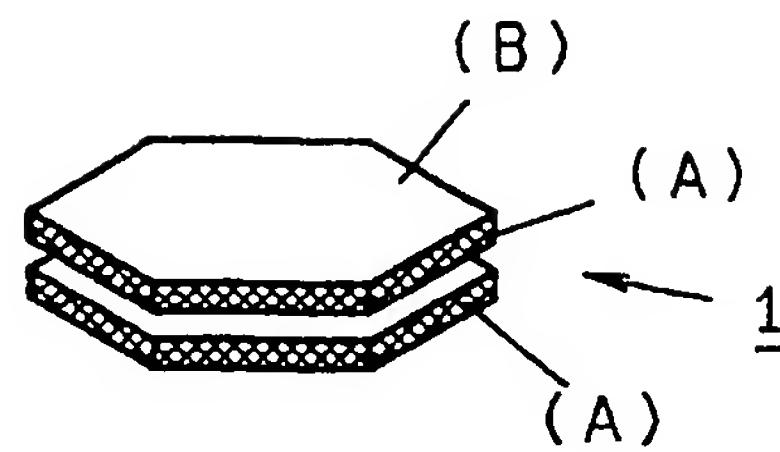
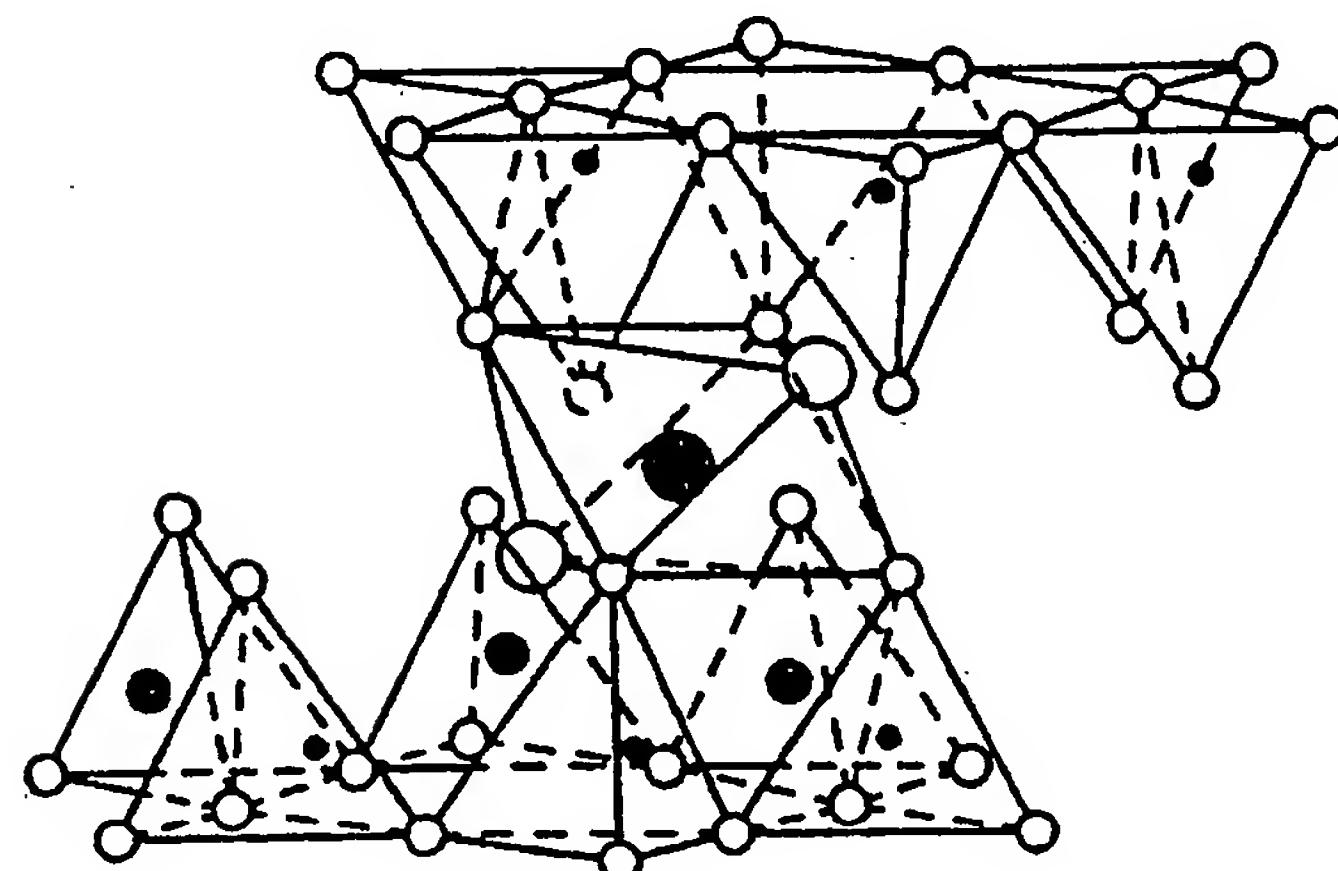
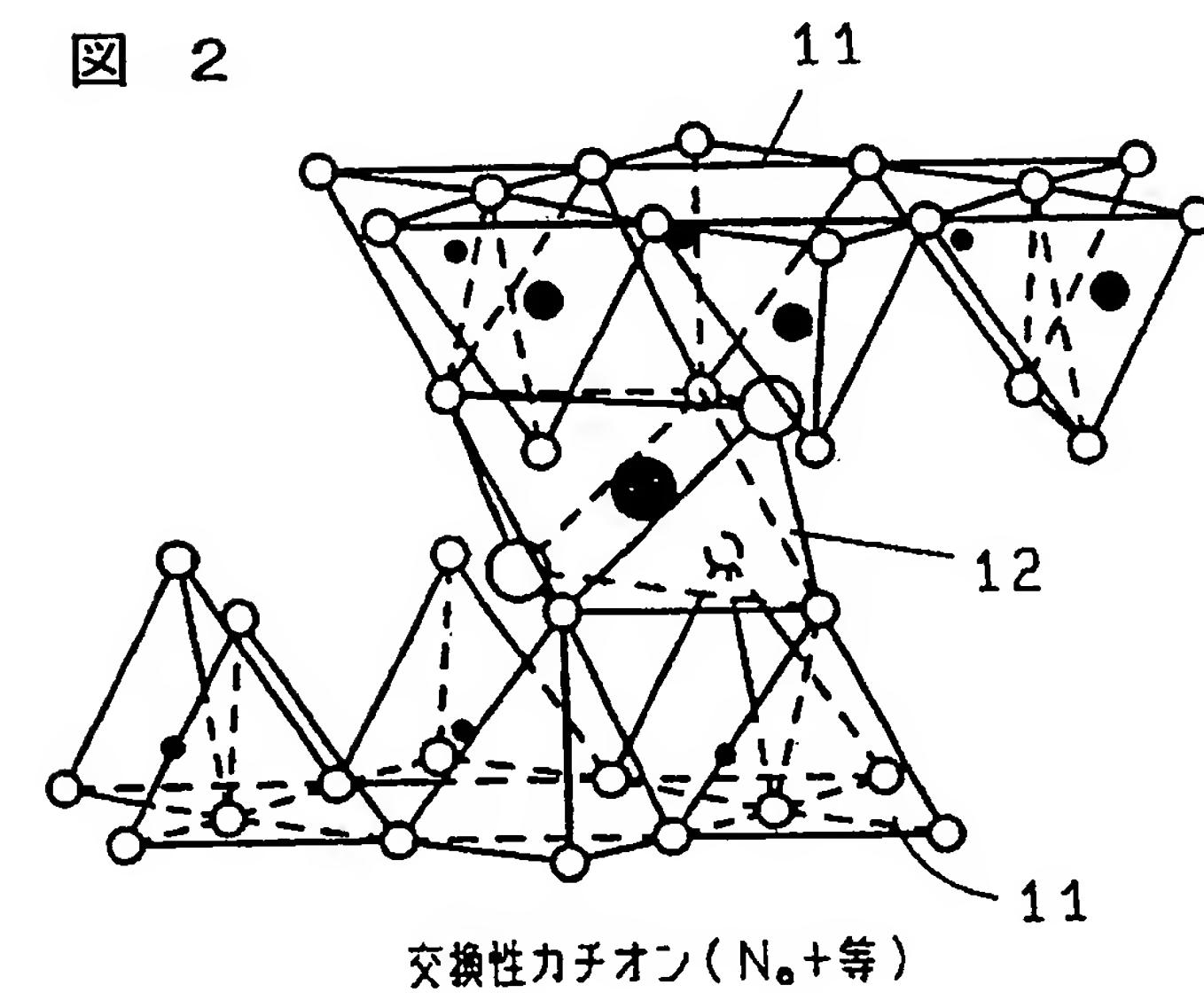


図 2

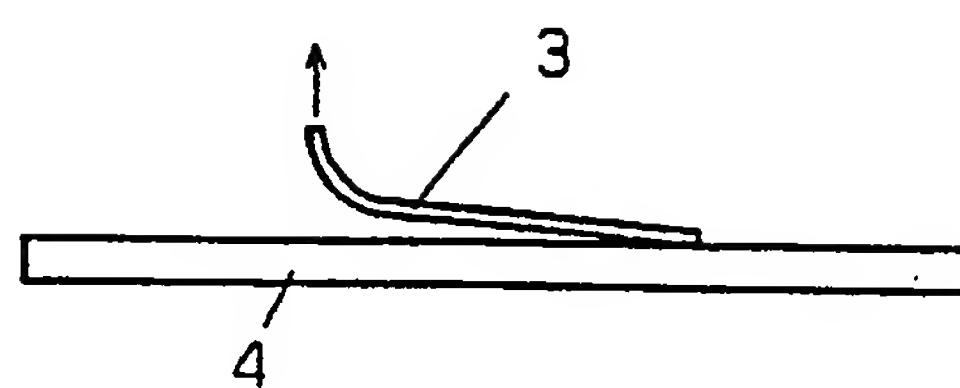


○ : 酸素   ○ : 水酸基   ● : アルミニウム、鉄、マグネシウム等

・ 及び ● : シリコン、アルミニウム等

図 3

(a)



(b)

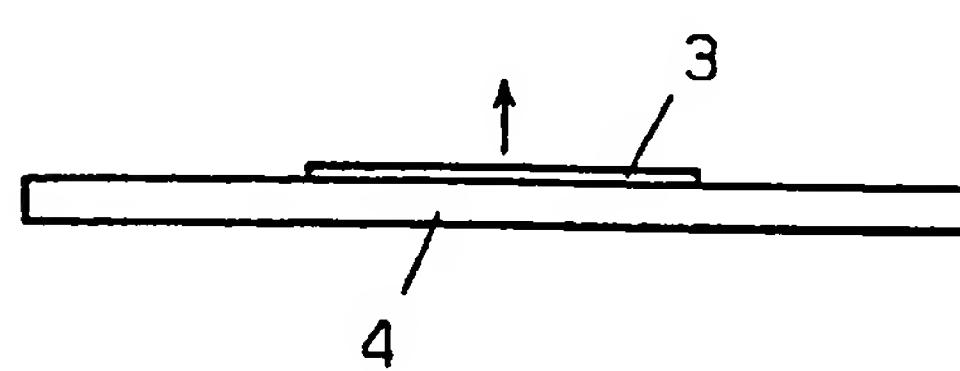
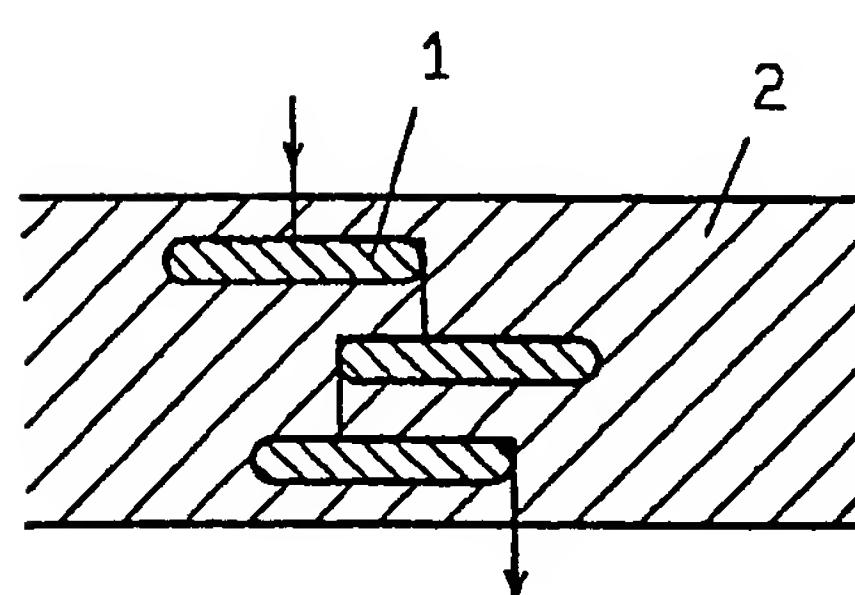


図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/00, C08L101/00, C08K9/04, C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/00, C08L101/00, C08K9/04, C08J3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-298358, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Full specification (Family: none)	1-24
A	JP, 9-183910, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 15 July, 1997 (15.07.97), Full specification & EP, 771854, A & US, 5747575, A	1-14
A	JP, 10-330537, A (Kao Corporation), 15 December, 1998 (15.12.98), Full specification (Family: none)	1-24
A	JP, 9-118792, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1997 (06.05.97), Full specification (Family: none)	1-24
A	JP, 9-124836, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 13 May, 1997 (13.05.97), Full specification (Family: none)	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 July, 2000 (04.07.00)Date of mailing of the international search report  
18 July, 2000 (18.07.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02337

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-130434, A (Du Pont K.K., Kunimine Ind. Co. Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full specification (Family: none)	1-24
A	JP, 10-30039, A (SHOWA DENKO K.K.), 03 February, 1998 (03.02.98), Full specification & EP, 807659, A1 & EP, 807659, B1 & US, 5939184, A	1-24
A	JP, 9-309720, A (Kao Corporation), 02 December, 1997 (02.12.97), Full specification & EP, 787767, A1 & US, 5879589, A	1-24
A	WO, 93/11190, A1 (MAXFIELD, MscRae), 10 June, 1993 (10.06.93), Full specification (Family: none)	1-24

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00, C08L101/00, C08K9/04, C08J3/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00, C08L101/00, C08K9/04, C08J3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-298358, A(三井化学株式会社) 10. 11月. 1998(10. 11. 98), 全明細書(ファミリーなし)	1-24
A	JP, 9-183910, A(三菱化学株式会社) 15. 7月. 1997(15. 07. 97), 全明細書 & EP, 771854, A2 & US, 5747575, A	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.07.00	国際調査報告の発送日 18.07.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 6832

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-330537, A(花王株式会社) 15. 12月. 1998 (15. 12. 98), 全明細書(ファミリーなし)	1-24
A	JP, 9-118792, A(三菱化学株式会社) 6. 5月. 1997 (06. 05. 97), 全明細書(ファミリーなし)	1-24
A	JP, 9-124836, A(三菱化学株式会社) 13. 5月. 1997 (13. 05. 97), 全明細書(ファミリーなし)	1-24
A	JP, 10-130434, A(デュポン株式会社, クニミネ工業株式会社) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98), 全明細書(ファミリーなし)	1-24
A	JP, 10-30039, A(昭和電工株式会社) 3. 2月. 1998 (03. 02. 98), 全明細書 & EP, 807659, A1 & EP, 807659, B1 & US, 5939184, A	1-24
A	JP, 9-309720, A(花王株式会社) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97), 全明細書 & EP, 787767, A1 & US, 5879589, A	1-24
A	WO, 93/11190, A1 (MAXFIELD, MscRae) 10. 6月. 1993 (10. 06. 93), 全明細書(ファミリーなし)	1-24